

×50 (3/5)

Photo. 1. Microstructure of fire clay base gun mix by thin-section microscope.

裏壁については接着歩留りもよく、溶損速度もレンガよりむしろ小さく好結果を得たが⁶⁾、スクラップ装入後、温度を 1200°C 位に下げて行なうため、20min 位の時間のロスが大きい。1400°C 以上の温度では実験同様歩留りが悪くなり、その上ノズルが軟化変形し実用的でない。天井、前壁も同様理由で現在実施していない。

5.2 転 炉

ドロマイト質吹付材をトラニオン軸側の側壁スラグラインの損傷個所に吹付け効果を上げている。

5.3 電 気 炉

スラグライン 侵食部、ホットスポットにマグネシア質、ドロマイト質を吹付け効果を上げ、補修費、維持費の節減を計っている。

6. 結 言

吹付方式について乾式（ノズルミックス方式）湿式の特徴を比較し、対象によつて使い分けるべきことを述べ、まず乾式について、吹付条件と接着歩留りの関係を求め次いで熱間での接着機構および実績を取りまとめた。

① 乾式方式は局部的な損傷個所に対し、1300°C 以下の熱間での孔うめのパッチングに適する。

② 風速 8~10m/sec 位で吹付けられた時、最も歩留りがよい。

③ この結果被吹付面までの距離に応じてライン圧を定める。

④ 噴出濃度が大きい程歩留りはよい。従つてホップ圧/ライン圧比が大きい程よい。

⑤ 材料の粒度の影響は大きい。

⑥ 1200°C 以上になると歩留りは温度上昇とともに悪くなる。

なお、湿式は薄く広いコーティング的な吹付けの繰り返しによる全体的な延命保全に適する。これについては次回に報告する。

文 献

- 1) R. A. SCHOENLAUB: Open Hearth Conference, 1944, 326~331.
- 2) W. D. RESS: Iron and Steel Engineer Year Book, 1954, 474~482.
- 3) 奥川富弥他: 耐火物, 72 (1963), p. 60.
- 4) 永見勝義他: 耐火物, 72 (1963), p. 67.
- 5) 溝淵純生他: 日本鋼管技報, 25 [1] (1963), p.

112.

- 6) 島田信郎他: 日本鋼管技報, 24 [9] (1962), p. 25.

(107) 酸化物を二次的に含ませしめた耐火物について

品川白煉瓦 理博○林 武志・土井原健雄

The Features of the Refractory Impregnated with High Melting Oxide.

Dr. Takeshi HAYASHI and Takeo DOIHARA.

1. 緒 言

近時製鉄、製鋼技術の進歩発達、苛酷化に伴ない、使用される耐火物の材質に対する要求はますます高度化している現状にある。

耐火物の耐食性向上を目的として、耐火物固有の気孔部分に二次的に耐火性酸化物を含ませしめて、低気孔率、高密度の材質とした耐火物について、実験的に確認した 2, 3 の知見および含滲耐火物を大型電気炉に実用した結果について報告する。

2. 含滲耐火物の説明

一般に耐火物の溶鋼、鋳滓による侵食は、耐火物に存在する固有の開孔気孔部分を通路として低融液相が侵入し、耐火物の耐火性を低下して進展するものである。よつて製鋼用耐火物として具備すべき性質は

i) 低融物の侵入を極力抑制低減する。

ii) 侵入された低融物の有害な影響をできる限り相殺する。

などが考えられる。前者は気孔率および通気率を低減せしめることであり、後者は侵入液相と反応してより高粘性の反応生成物を作るか、または母体としての耐火物の結合をクリスタル相互の直接結合として容易に高温で分解しない堅固な組織を形成する必要があると考える。

従来から耐火物の品質は開孔気孔の低減、気孔率の調節に重点がおかれ改良検討がなされてきた。粒度調整、高圧成形、高温焼成などはそれらの一手段として行われている。しかしこれらには限度があり、極度に気孔率を低減した場合には温度変化に対する抵抗性を劣化する欠陥を伴う場合もある。

ここにおいて母体耐火物の結合強度、耐スポール性などを劣化することなく、耐火物固有の開孔気孔中に二次的に耐火性の優れた各種酸化物を含滲充填せしめることに着目し、開発したものである。

期待しうる効果として、主たるものをあげれば次のごとくである。

i) 単純な気孔部分の高耐火性物質による閉塞効果、低気孔率、高密度の材質。

ii) 沈積物と煉瓦成分との高温における固相反応による結合効果。

iii) 低融液相の侵入に対して積極的な反応による滲透抑制効果。

iv) 溶鋼に対して濡れを防止する効果。

これらは相互に無縁なものではなく関連性をもつて効果

を発揮するものである。

含滲効果は酸化物の性質から必ずしも一律ではなく、母体耐火物および含滲酸化物の組合せにより、効果の重点が異なり決定される。

なお煉瓦の気孔部分に二次的に含滲せしめた酸化物は、添加配合されたものにくらべ、その存在分布の状態が主として低融液相の通路となる開孔気孔部分であるので、大きな効果を期待することができる。

各種酸化物の含滲沈積について開発研究、実用を進めているが、本報告ではマグネシヤ煉瓦に酸化クロムを含滲せしめたものについて報告する。

3. 実験および結果

マグネシヤ煉瓦に対しては中性酸化物である酸化クロム (Cr_2O_3) が最も効果的であり、数%の気孔率の低減が可能である。さらに 2~3% の Cr_2O_3 含滲で荷重軟化点は $100^{\circ}C$ 以上向上し、クリープ試験も変形量が小さくなる特性を確認した。また鋳滓による回転式侵食試験では侵食量は少なく、反応層は極めて薄く表面に限定されている結果をえた。次に鋳滓および酸化鉄 (Fe_2O_3) による侵透試験結果について述べる。

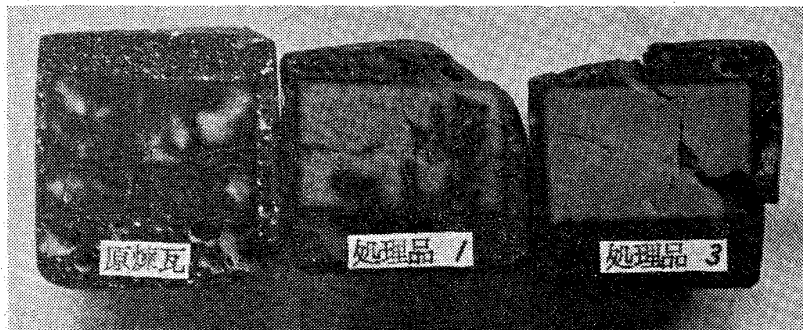
3.1 実験—1

試験体としてマグネシヤ微粉焼結体を作り、これに Cr_2O_3 を含滲せしめた後、平炉鋳滓中で、 $1550^{\circ}C/30$ min 加熱して侵透状態を観察した。

供試体の特性値を Table 1 に、また試験後試料の切断面組織を Photo. 1 に示した。

Photo. 1 で明りようなごとく原試料の低融液相の侵透が判然としているのにくらべ、 Cr_2O_3 含滲試料は低融物の侵透を抑制し、 Cr_2O_3 % の多いものでは表面に限定し無侵透の状態、 Cr_2O_3 含滲の効果を示している。

3.2 実験—2

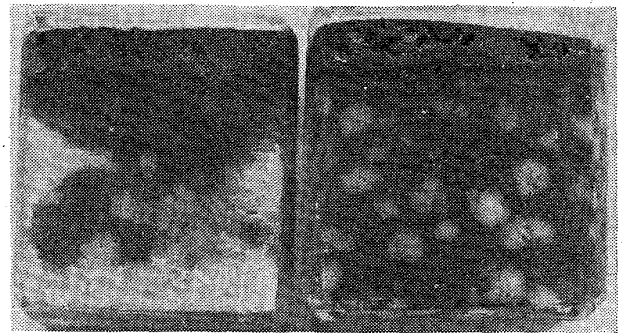


×1.0 (4/5)

Photo. 1. Cross-section of specimens after tests.

Table 1. Properties of specimens.

	Series 1			Series 2	
	Un-treated	Treated 1	Treated 3	Un-treated	Treated
Apparent procity (%)	24.2	21.8	20.9	16.5	14.3
Bulk density	2.66	2.72	2.78	2.85	2.96
Crushing strength (kg/cm ²)	—	—	—	735	720
Refractionness under load Load 2kg/cm ² T ₂ (°C)	—	—	—	1505	1650up
Chemical composition					
MgO (%)	96.32	93.91	91.92	93.62	90.90
Cr ₂ O ₃ (%)	0	2.51	4.57	0	2.92



Untreated Treated

×3.0 (3/5)

Photo. 2. Cross-section of specimens after tests.

さらに焼成マグネシヤ煉瓦に Cr_2O_3 を含滲させて、 Fe_2O_3 による侵透試験を行なった。

供試体の特性値を Table 1 に試験後試料の切断面組織を Photo. 2 に示した。

同一のマグネシヤ煉瓦であるが、 Cr_2O_3 含滲処理によつて低融物の侵入が著しく抑制されていることが観察できる。

これらの結果により、含滲耐火物は気孔率の低減と同時に、次の点が付加的效果として確認できる。

i) Cr_2O_3 は酸化鉄 (FeO) と反応して $FeO \cdot Cr_2O_3$ (Chromite) を形成し、侵入液相の粘性を高め侵入量を表面に限定する。

ii) Silicate の侵入を抑制し、マグネシヤ粒の細粒化を防止する。

iii) Cr_2O_3 は煉瓦中のマグネシヤと反応し、粒間の結合を高める。

4. 実用試験結果

4.1 試験要領

焼成マグネシヤ煉瓦を Cr_2O_3 含滲処理して、60t 電気炉マスト側ホットスポット部に従来品と張分け試験を実施した。

炉は計画修理のため火止めされ、その炉内損傷状況の観察および使用後煉瓦について顕微鏡観察、X線解析、蛍光X線分析などを行なった。

4.2 供試煉瓦の性状

Table 2 に示す通りである。

4.3 試験結果

Table 2. Properties field test brick for the hotspot in a 60T electric arc furnace wall.

		Treated	Untreated
Apparent porosity (%)		12.7	10.9
Bulk density		2.96	2.95
Crushing strength (kg/cm ²)		830	715
Refractioness under load T ₁		1655up	1549
Load 2kg/cm ² (°C) T ₂			1593
T ₃			1610
Chemical composition	MgO (%)	93.18	95.34
	Cr ₂ O ₃ (%)	2.33	0

4.3.1 炉内観察

Cr₂O₃ 含滲煉瓦は従来品にくらべて、ノロの付着少く、表面は滑らかに溶損しており、スポーリングによる剝落、ピーリングなどの現象はみられなかつた。

4.3.2 供試煉瓦使用後の解析

使用後煉瓦はこれを加熱面から外観によつて層別区分をして (Zone 1, Zone 2, ...) 各 Zone の二次的に移動、集積した低融物の量およびその鉱物組成をしらべた。その結果を Table 3 にまた最も影響を受けた Zone 1 の部分の顕微鏡観察結果を Photo. 3 に示した。

これらの結果から顕著な効果として、次の点あげられる。

i) 従来品と処理品では酸化鉄の侵入量に著しい差異が認められる。その比較を明確にするために Fig. 1 に蛍光 X 線分析による各成分の分布図を示した。すなわち従来品の Fe₂O₃ の約 1/2 であり、その侵入範囲も加熱面から 35mm 程度で従来品の 85~100mm に対して薄い。

ii) Photo. 3 にみられるように、同一の原組成に対してマグネシヤ粒の線接合の発達程度に著しい差異がみられる。特に処理品においては原煉瓦にくらべて結晶粒間の発達を助長している強固な結合がみられる。これに対して従来品では Silicate の量も多く原

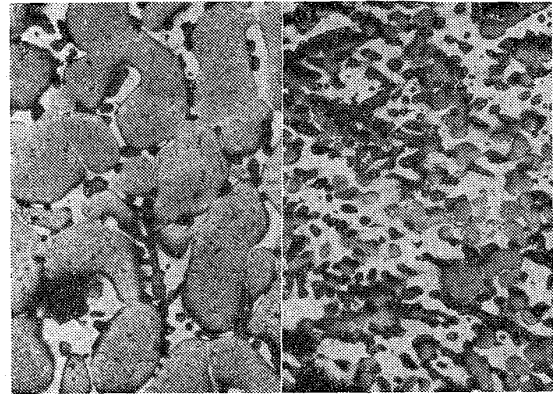


Photo. 3. Microscopic photo of reaction zone 1.

マグネシヤ粒子は分解し細粒化している。

5. 結 言

耐火物の新しい性質の賦分、向上の方法として、気孔部分および結合部分に耐火性酸化物を二次的に含滲沈積せしめることにより、その可能性を確認しえた。本報においては、その一例として酸化クロームを沈積したものにつき述べた。

i) 含滲せしめた酸化クロームは低融液相特に酸化鉄の侵入をクロームスピネルの生成によつて抑制し、表

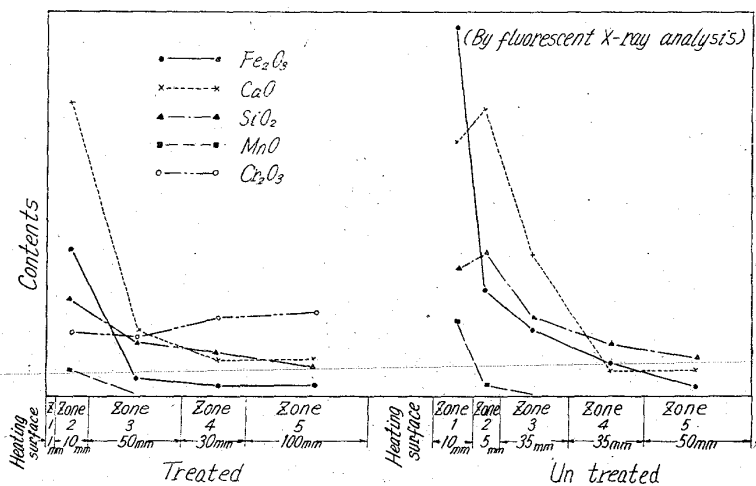


Fig. 1. Chemical composition of various zone. (By fluorescent X-Ray analysis)

Table 3. Analytical results of specimens after tests.

		Treated	Untreated
Speciality of the cross-section		Reaction zone is thin	
Formed minerals (X-Ray diffraction)	Zone-1	MgO, FeO, MgO·Fe ₂ O ₃ , 2CaO·Fe ₂ O ₃	FeO, MgO, MgO·Fe ₂ O ₃ , 2MgO·SiO ₂ , 2FeO·SiO ₂
	Zone-2	MgO	MgO, FeO
	Zone-3	MgO	
	Zone-4	MgO	
	Zone-5	MgO	
Chemical composition (Fig. 1) (Fluorescent X-Ray analysis)		Characteristic of preventing Fe ₂ O ₃ from penetrating	
Microscopic observation		Periclase crystals became larger penetrating liquid is small	Periclase crystals melted away and much low melting materials penetrated

620.193.4:666.76; 546.284/171
: 669.11-154

層部に限定する,

ii) Silicate の侵入に対してこれを防止する.

iii) 原煉瓦組織をさらに強固なクリスタル結合となし, マグネシヤ粒の細粒化, 溶損を防止し, 耐食性の向上に対して, 顕著な効果を把握した.

マグネシヤ煉瓦に対し酸化クロームを合添せしめた場合について述べたが, 各種耐火物に対し, それぞれ使用条件, 母体耐火物の材質によつて合添酸化物を選定し, これを実施する場合はおのおのその特徴を發揮するものと考え, さらに検討を進めている.

(108) 市販窒化珪素耐火物の溶鉄中への溶解速度

名古屋工業技術試験所

工博 藁輪 晋・○小坂岑雄・加藤 誠

The Rate of Dissolution of Commercial Silicon Nitride Refractory by Liquid Iron.

Dr. Susumu MINOWA, Mineo KOSAKA and Makoto KATŌ.

1. 緒言

最近, 次第に窒化物質耐火物とくに窒化珪素に対する関心が高まりつつある. 窒化珪素は耐火材料としてかなり古くから着目されており, その性質については最近では野口ら¹⁾の解説があるが, 本邦において工業的に窒化珪素が生産され市販されるようになったのはごく最近のことであり, その利用もまだ限られている現状である. 一方, 窒化珪素(この場合とくに $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)の熱力学的数値, および溶鉄の性質から考えるに, いわゆる溶鋼温度の範囲で, 溶鉄と窒化珪素質耐火物が接触するときは, 窒化珪素がかなり急速に溶食をうけるのではないかと考えられるが, この場合の溶解速度, 反応機構などについては, これまでに報告例をみない. そこで著者らは, 市販窒化珪素原料粒子について, 溶鉄と接触した場合の溶解速度を測定し, その溶解機構の一端を明らかにしようと試みた. 以下, その結果を述べる.

2. 供試材料

2.1 市販窒化珪素

本実験で用いた窒化珪素はすべて国内 S 社製造のものである. X線回折によつて調べた結果では, この原料は単一鉱物組成とは言い難く, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と Si_2ON (Si_2ON_2 とする文献²⁾もある)の混合物である. 不純物について通常の JIS 珪酸塩分析を行ない, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と Si_2ON (Si_2ON_2)について X線回折強度から半定量を行なつた結果を Table 1 に示す. なおここで金属 Si は原試料を 3N- H_2SO_4 溶液で煮沸し, 炉液についてモリブデン青比色法で定量した結果である.

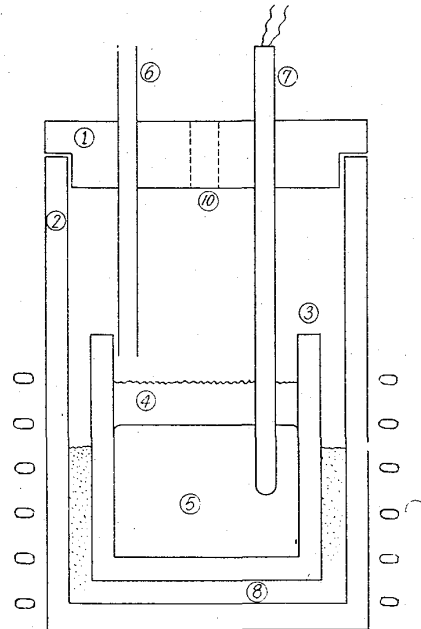
上記の原料を 10~15 mesh に整粒し, 乾燥を行なつてから実験に供した. (窒化珪素は焼結により成型できない)

2.2 溶鉄その他の材料

本実験で溶鉄にはすべて電解鉄を使用した. 溶解用ろつぼとして高純度の MgO と黒鉛の二種類を用いた.

Table 1. Chemical composition of commercial silicon nitride.

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Si_2ON (Si_2ON_2)	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Met. Si
71.2	24.8	0.95	0.14	0.52	1.36	0.18



- ① Refractory
- ② Al_2O_3 crucible
- ③ MgO or graphyte crucible
- ④ Silicon nitride powder
- ⑤ Molten iron
- ⑥ N_2 or Ar gas inlet
- ⑦ Thermo-couple
- ⑧ Al_2O_3 powder
- ⑨ Induction coil
- ⑩ Sampling (temp. measuring) half

Fig. 1. Apparatus.

ろつぼの寸法はいずれも外径 63mm 内径 53mm 高さ 100mm のものである. N_2 または Ar ガスは市販ボンベからとり, 精製, 乾燥処理してから実験に用いた.

3. 実験装置および実験操作

実験装置の主要部を Fig. 1 に示した. 上記のろつぼに電解鉄 470g をとり, 高周波炉 (水銀ギャップ式, 30 kw) にいれて N_2 または Ar ガスを 400 cc/min で吹きつけながら加熱して所定温度に溶解した. 温度測定には光高温計と熱電対を併用したがその誤差は $\pm 10^\circ\text{C}$ と考えられる. 溶解後 30 min 放置して温度が均一となつてから上述の窒化珪素粒を溶鉄の表面に約 2 cm の厚さとなるように投入して浮べた. このあと所定時間ごとに溶鉄の一部を採取して分析用試料とした. なお溶鉄の採取は注射器の先につけた内径 4 mm の石英管に吸いあげ, 水中に急冷する方法によつた. 採取した試料について [Si] をモリブデン青比色法により, [C] を高周波燃焼法により, それぞれ定量を行なつて接触時間との関係をしらべた.

4. 実験結果とその考察

窒化珪素と溶鉄を接触せしめた場合, 溶鉄中の [C], [N] の変動もちろん重要と考えられるが, 本報では主として [Si] を問題として窒化珪素の溶解速度を考察するものとする.

4.1 N_2 ふん囲気での測定

実験装置に N_2 ガス (400 cc/min) を流入させなが